

Растворы (часть 2)

Электролитическая диссоциация.

Теории кислот и оснований.

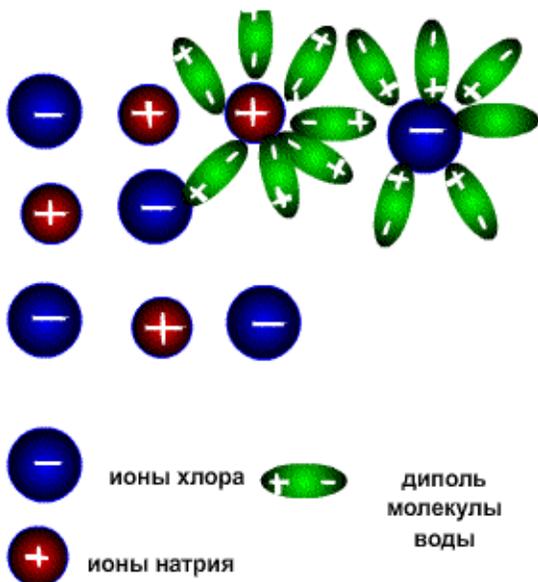
На каком языке говорить о растворах?



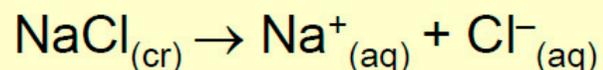
Варкалось. Хливкие шорьки
Пырялись по наве,
И хрюкотали зелюки,
Как мюмзики в мове.

О бойся Бармаглота, сын!
Он так свиреп и дик,
А в глуше рымит исполин --
Злопастный Брандашмыг

Электролитическая диссоциация



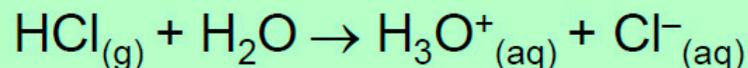
1. Ионные соединения.



Ион-дипольное взаимодействие с растворителем:

- разрушение кристаллической решетки
- гидратация ионов

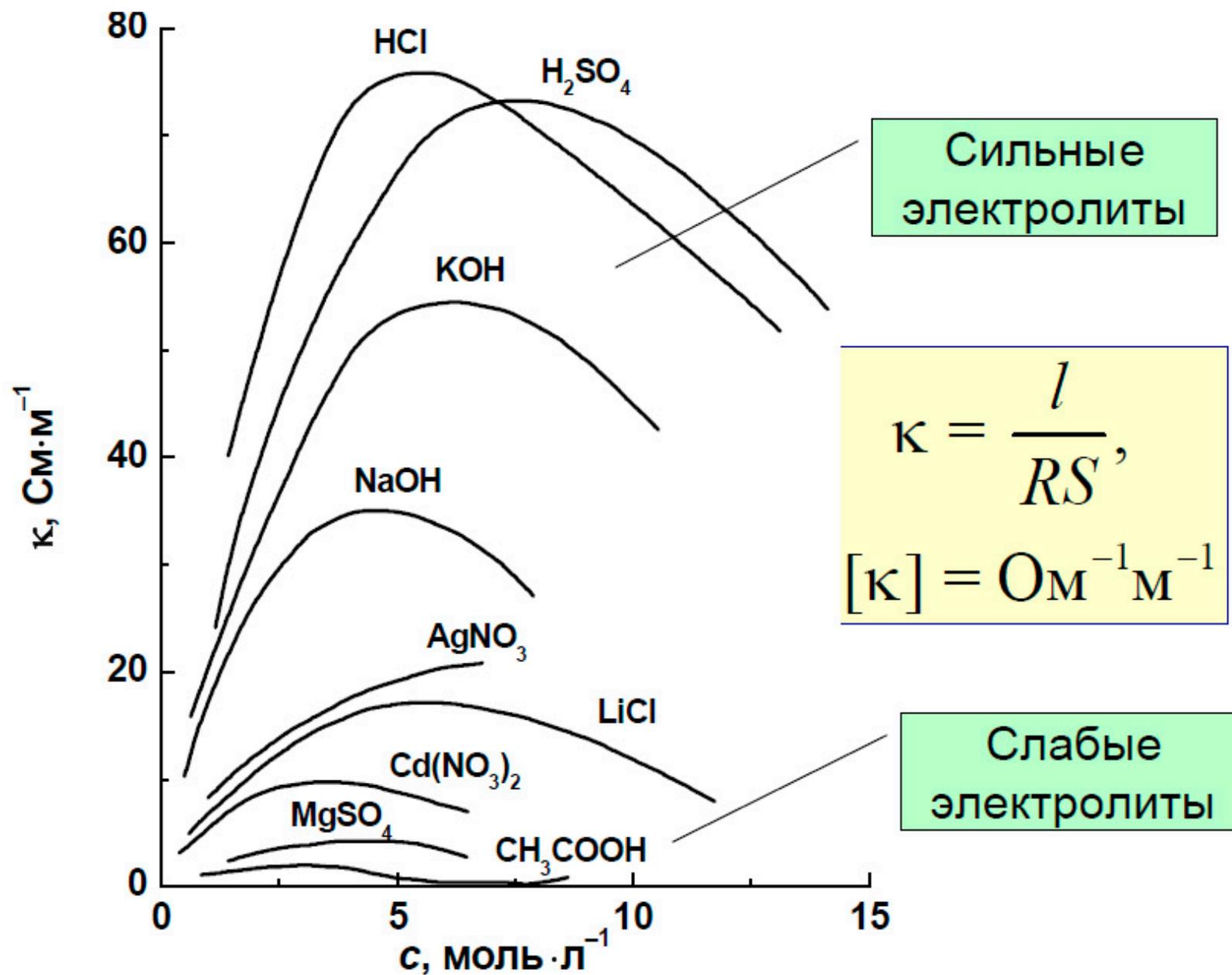
2. Молекулярные соединения.



- разрыв ковалентной связи
- протонирование воды
- гидратация ионов

- В 1887 г. С.Аррениусом и В.Оствальдом создана теория электролитической диссоциации.
- С.Аррениус: физическая теория растворов, в растворах находятся свободные ионы.
- И.А.Каблуков и В.А.Кистяковский: химическая теория растворов Д.И.Менделеева - при растворении электролита происходит его химическое взаимодействие с водой, в результате которого электролит диссоциирует на ионы.

Сильные и слабые электролиты



Степень диссоциации (число распавшихся по отношению к общему количеству молекул) зависит от **природы растворенного вещества, природы растворителя (полярности, диэлектрической проницаемости), концентрации раствора, температуры, наличия одноименного иона...**

| Электролиты | Сильные | Слабые |
|-------------------------|---|---|
| Кислоты | HCl, HBr, HI, HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄ | H ₂ S, HCN, HNO ₂ , H ₂ SO ₃ , HClO, H ₂ CO ₃ и органические кислоты |
| Основания | KOH, NaOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ | растворимые: NH ₃ , амины; нерастворимые: большинство гидроксидов металлов (Al(OH) ₃ , Zn(OH) ₂) |
| Соли | NaCl, Ca(NO ₃) ₂ — почти все соли, в том числе и комплексные: [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ ⇌ ⇌ (Cu(NH ₃) ₄) ²⁺ + SO ₄ ²⁻ | HgCl ₂ ; комплексные ионы, например: [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ ⇌ Cu ²⁺ + 4NH ₃ |
| Основные характеристики | Кажущаяся степень диссоциации ($\alpha_{\text{каж}}$), активность (a), коэффициент активности (γ), ионная сила раствора (I) | Степень диссоциации (α), константа диссоциации ($K_{\text{дисс}}$), концентрация (C), при больших концентрациях — активность (a) |

Слабые электролиты при ~0.1 М имеют степень диссоциации <0.3%

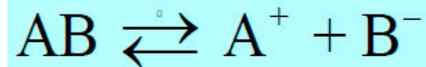
Сильные электролиты (почти) полностью диссоциируют на ионы, для них степень диссоциации >0.3 (не рассматривают константу диссоциации, но вводят кажущуюся степень диссоциации).

Константа диссоциации (слабые электролиты)



$$K = K_{\text{дисс}} = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right)$$

Для бинарного электролита



$$[A^+] = [B^-] = \alpha c, \quad [AB] = c(1 - \alpha)$$

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \stackrel{\alpha < 0.01}{\approx} \alpha^2 c \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Для изотонического коэффициента:

$$(1 - \alpha)C + n\alpha C, \quad \alpha = (i - 1)/(n - 1)$$

Ионная сила раствора

- Ионная сила раствора (сильные электролиты) — мера «интенсивности электрического поля», создаваемого ионами в растворе, полусумма произведений из концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{B=1}^n c_B z_B^2$$

- В теории сильных электролитов Дебая - Хюккеля существует связь между коэффициентом активности иона и ионной силой раствора:

$$\log(\gamma_i) = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

где γ — коэффициент активности, A — постоянная, не зависящая от заряда иона и ионной силы раствора, но зависящая от диэлектрической постоянной растворителя и температуры

Диэлектрическая проницаемость

| | ϵ |
|--------------------------|------------|
| аммиак | 25 |
| ацетон | 21.7 |
| бензол | 2.3 |
| вода | 81.7 |
| CH_3COOH | 6.2 |
| H_2SO_4 | 100 |
| SO_2 (ж) | 15.4 |

Произведение растворимости

Равновесие в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита можно записать следующим образом:



Константа этого равновесия называется *произведением растворимости* (ПР):

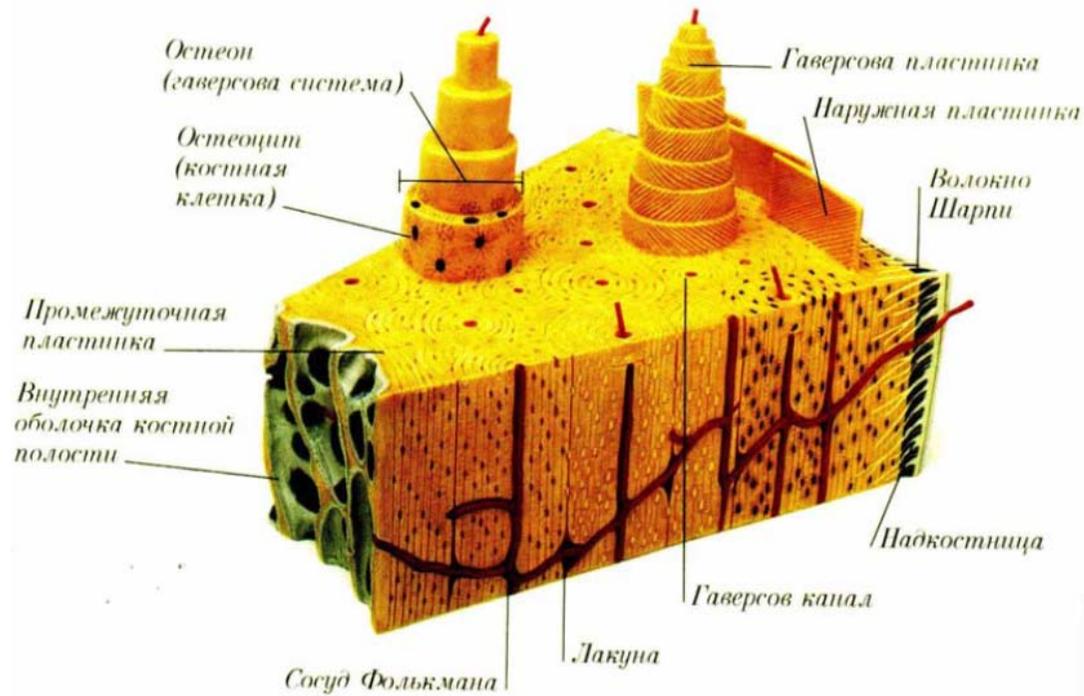
$$K = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB_{\text{тв}}}} = C_{A^+} C_{B^-} = \text{ПР}_{AB} = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right). \quad (1.65)$$

В этом уравнении преобразования сделаны в предположении, что $a_{AB} = 1$, $a_{(\text{ионов})} = C$, так как $C \ll 1$. Используя уравнение изотермы химической реакции (1.31) для этого равновесия, можно определить условия выпадения и растворения осадка, если C' — концентрации ионов в растворе:

Растворение происходит самопроизвольно: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(C'_{A^+} C'_{B^-}) < 0$
 $\Delta G = -RT \ln \text{ПР} + RT \ln(C'_{A^+} C'_{B^-}) < 0$

| | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Условие выпадения осадка: | $C'_{A^+} C'_{B^-} > \text{ПР}$ |
| Условие растворения осадка: | $C'_{A^+} C'_{B^-} < \text{ПР}$ |

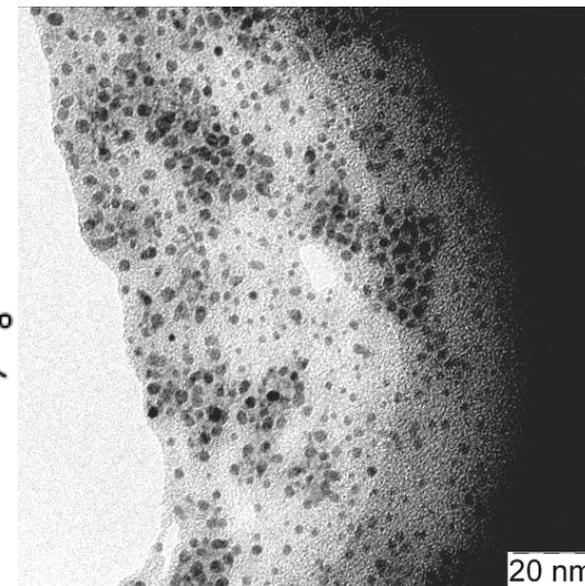
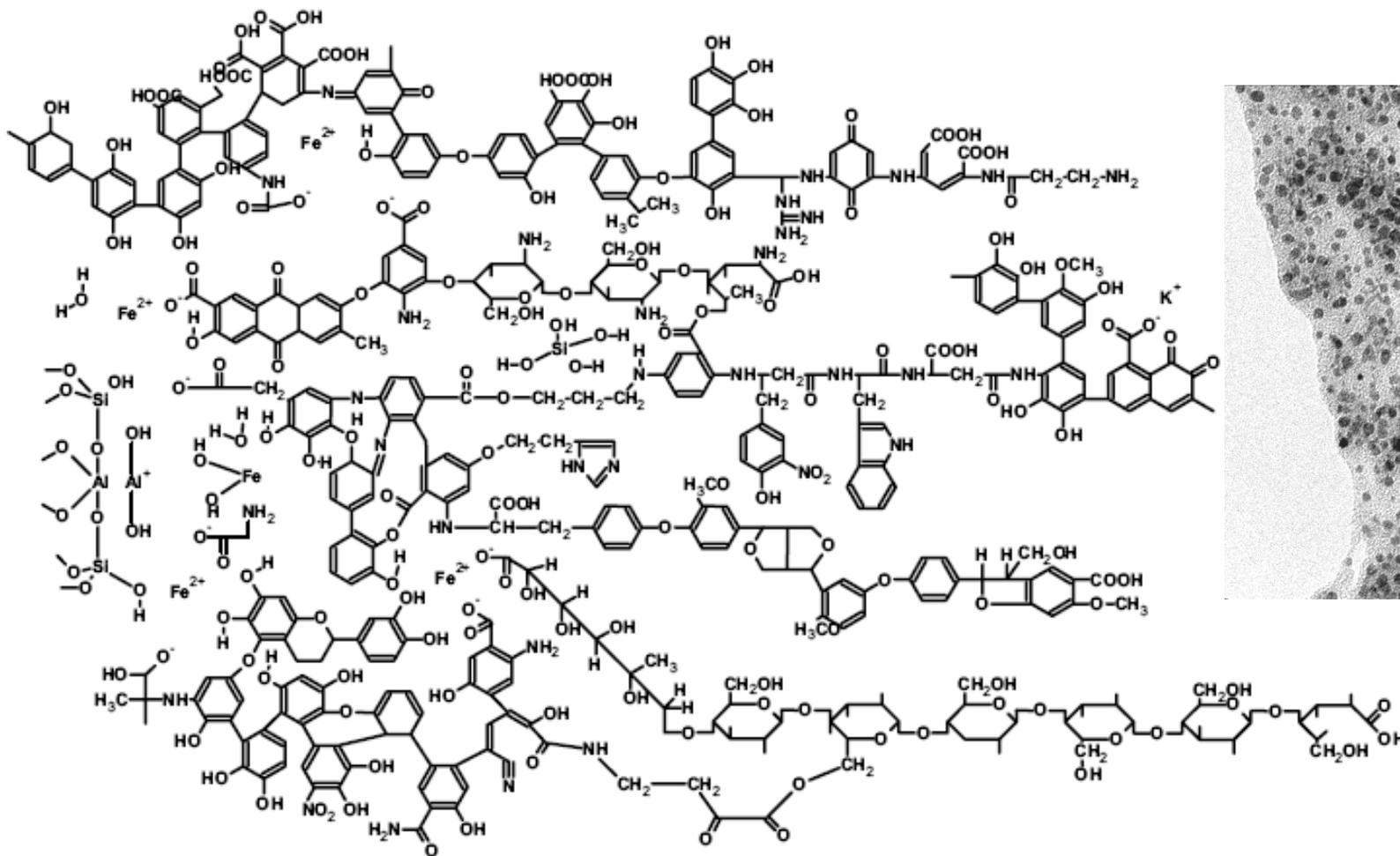
Гидроксиапатит



| Химическая формула | Обозначение | Ca/P | Интервал pH | pPP (37 °C) |
|--|------------------------------|------------|-------------|-------------|
| $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | MCPM | 0.5 | | раств. |
| $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | MCP | 0.5 | < 1.5 | раств. |
| $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | DCPD | 1 | | 6.63 |
| CaHPO_4 | DCP (CP) | 1 | 2 – 4 | 7.02 |
| $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | OCP | 1.33 | 6 – 7 | 95.9 |
| $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | HAP | 1.5 – 1.67 | > 5 | 117.2 |
| Аморфный | ACP | 1.33–1.67 | | |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (α-, β-) | α-, β-TCP (C ₃ P) | 1.5 | | 29.5 |
| $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ | TetCP (C ₄ P) | 2 | | 42.4 |

$$\text{pIP(плазмы крови)} = -\lg ([\text{Ca}^{2+}]^{10} [\text{PO}_4^{3-}]^6 [\text{OH}^-]^2) = 96$$

Гуминовые кислоты – «ветвистые» полиэлектролиты



Кислоты и основания

| Теория | Кислота | Основание |
|---------------------------------------|---|---|
| Аррениуса | Диссоциирует с образованием ионов H^+ (HNO_3 и др.) | Диссоциирует с образованием ионов OH^- ($NaOH$ и др.) |
| Бренстеда — Лоури | Донор протонов (NH_4^+ , HCl , $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$) | Акцептор протонов (NH_3 , OH^- , PO_4^{3-} и др.) |
| Лукса — Флуда (реакции в расплаве) | Акцептор оксид-ионов (SiO_2) | Донор оксид-ионов (CaO) |
| Сольво-систем | Повышает концентрацию катионов растворителя (SbF_5 в BrF_3) | Повышает концентрацию анионов растворителя (KF в BrF_3) |
| Льюиса | Акцептор электронной пары (BF_3 , Ag^+ и др.) | Донор электронной пары (NH_3 , F^- и др.) |
| Усановича | Донор катиона (в том числе H^+) или акцептор аниона (в том числе электронной пары) | Донор аниона (в том числе электронной пары) или акцептор катиона (в том числе H^+) |

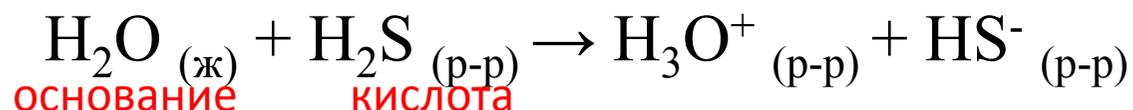
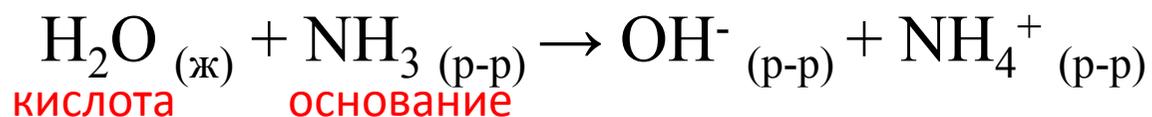
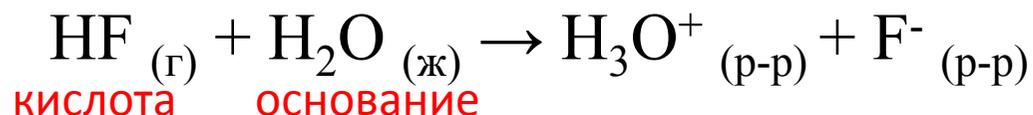
История вопроса

- Исходный подход сформулировал шведский химик Сванте Аррениус (Svante Arrhenius, 1859–1927): если некоторое вещество при растворении в воде высвобождает ион водорода (то есть протон, H^+), значит это кислота. Если же при растворении в воде высвобождается гидроксид-ион (OH^-), то это основание.
- В 1923 году датский химик Йоханнес Николаус Брэнстед (Johannes Nicolaus Brønsted, 1879–1947) и британский химик Томас Мартин Лаури (Thomas Martin Lowry, 1874–1936) предложили определение: кислота представляет собой молекулу или ион, способные отдавать протон (то есть ион водорода, H^+), а основание представляет собой молекулу или ион, способные принимать протон.
- Обобщение определения кислот и оснований выдвинул в 1923 году американский химик Гилберт Ньютон Льюис (Gilbert Newton Lewis, 1875–1946): кислота — это химическое соединение, способное принимать электронную пару с последующим образованием ковалентной связи, а основание — это соединение, способное отдавать электронную пару.

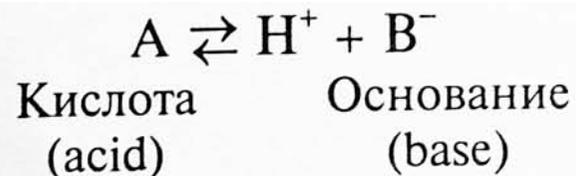
Модель Брэнстеда-Лоури (1923 г.)

кислота – донор протонов

основание – акцептор протонов



| $A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$ | Примечание |
|---|---------------------------------------|
| $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ | Нейтрализация |
| $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ | Автоионизация (автопротолиз) |
| $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ | Диссоциация в различных растворителях |
| $\text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ | Гидролиз |



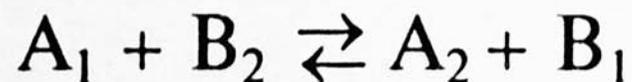
Данное равновесие не может характеризовать истинную реакцию, так как H^+ не существует независимо. Обязательно должна быть вторая пара сопряженных кислот и оснований:



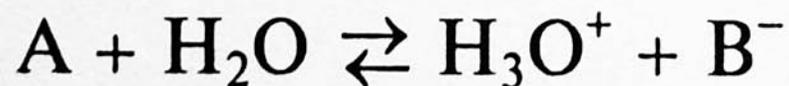
Примеры сопряженных пар кислот и оснований приведены ниже.

| | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------|------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--|
| Сопряженная кислота | HCl | NH ₄ ⁺ | H ₂ O | H ₃ O ⁺ | H ₂ SO ₄ | HSO ₄ ⁻ | Al(H ₂ O) ₆ ³⁺ |
| Сопряженное основание | Cl ⁻ | NH ₃ | OH ⁻ | H ₂ O | HSO ₄ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | [Al(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ |

Константа кислотности



$$K = \frac{[\text{A}_2][\text{B}_1]}{[\text{A}_1][\text{B}_2]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

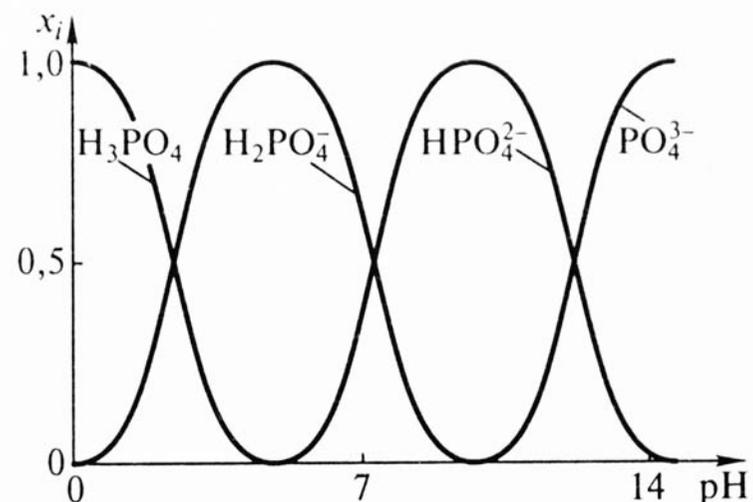


$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{A}]} = \frac{K_a}{K_{\text{H}_3\text{O}^+}} = K_a$$

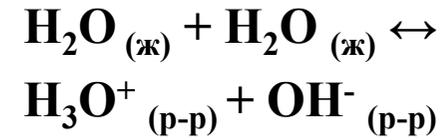
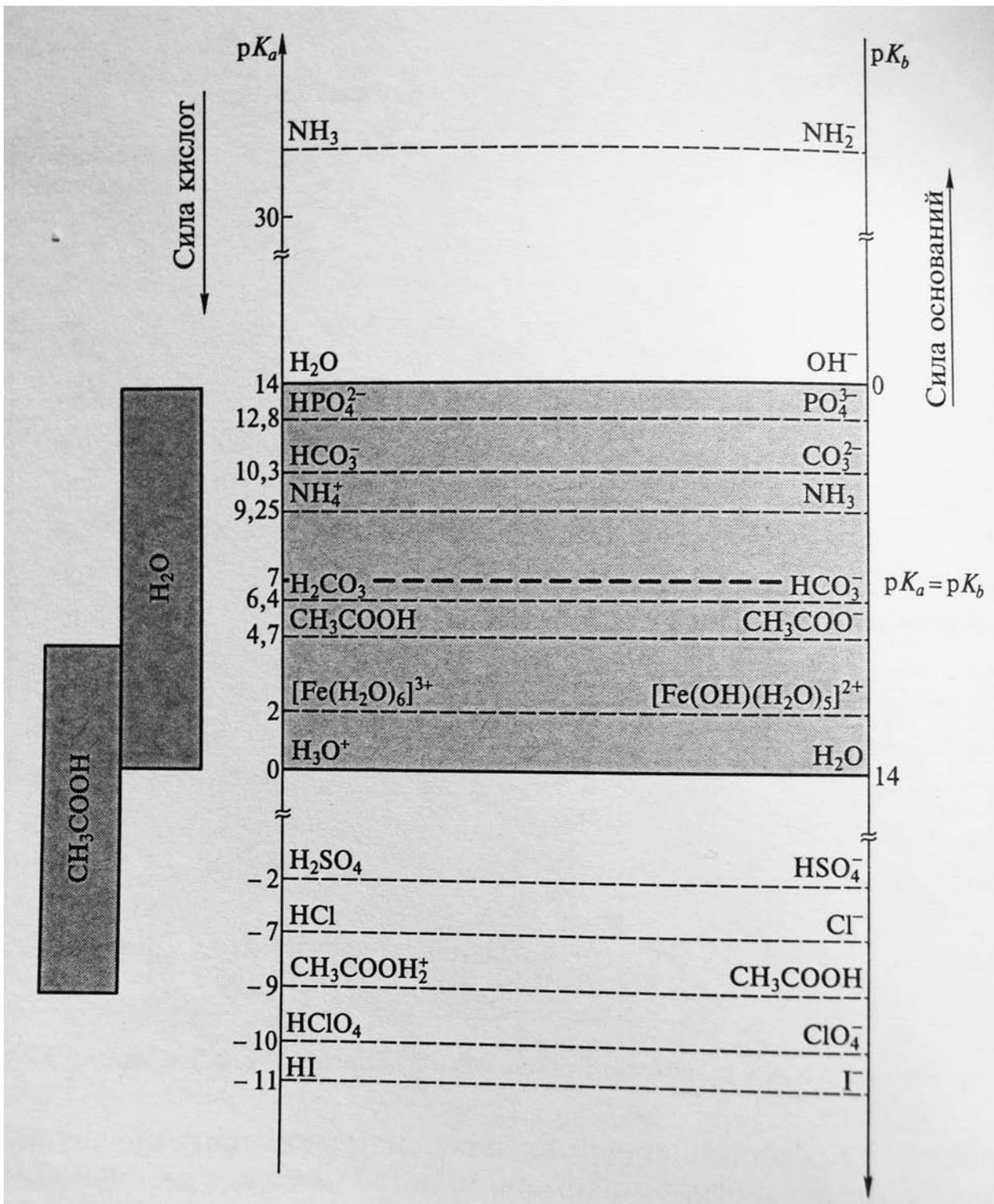
Протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует катион оксония.

ЗНАЧЕНИЯ pK_a И pK_b СОПРЯЖЕННЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ
В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

| pK_a | Кислота | Основание | pK_b |
|----------------|-------------------|--------------|----------------|
| $-5 \pm 0,5$ | $HClO_4$ | ClO_4^- | $19 \pm 0,5$ |
| $-2,8 \pm 0,5$ | H_2SO_4 | HSO_4^- | $16,8 \pm 0,5$ |
| -1,74 | H_3O^+ | H_2O | 15,74 |
| -1,32 | HNO_3 | NO_3^- | 15,32 |
| 1,26 | $H_2C_2O_4$ | $HC_2O_4^-$ | 12,74 |
| 1,92 | H_2SO_3 | HSO_3^- | 12,08 |
| 1,96 | HSO_4^- | SO_4^{2-} | 12,04 |
| 2,12 | H_3PO_4 | $H_2PO_4^-$ | 11,88 |
| 3,14 | HF | F^- | 10,86 |
| 3,35 | HNO_2 | NO_2^- | 10,65 |
| 4,76 | CH_3COOH | $CH_3CO_2^-$ | 9,24 |
| 7,05 | H_2S | HS^- | 6,95 |
| 7,20 | $H_2PO_4^-$ | HPO_4^{2-} | 6,80 |
| 7,25 | $HClO$ | ClO^- | 6,75 |
| 9,24 | H_3BO_3 | $H_2BO_3^-$ | 4,76 |
| 9,25 | NH_4^+ | NH_3 | 4,75 |
| 9,22 | HCN | CN^- | 4,78 |
| 10,33 | HCO_3^- | CO_3^{2-} | 3,67 |
| 11,62 | H_2O_2 | HO_2^- | 3,38 |
| 12,32 | HPO_4^{2-} | PO_4^{3-} | 1,68 |
| 15,74 | H_2O | OH^- | -1,74 |
| 33 | NH_3 (жидкость) | NH_2^- | ~ -19 |
| 38,6 | H_2 | H^- | -24,6 |
| ~ 58 | CH_4 | CH_3^- | ~ -44 |



Зависимость относительного содержания различных ионов ортофосфорной кислоты от pH



$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

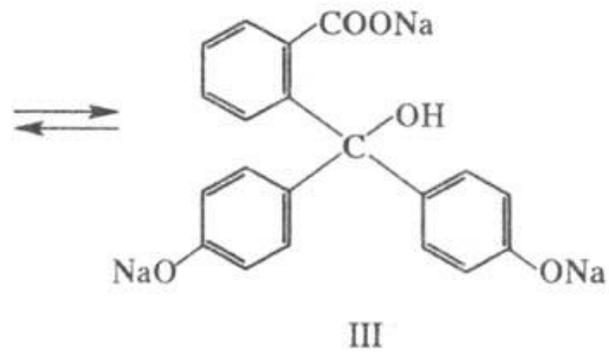
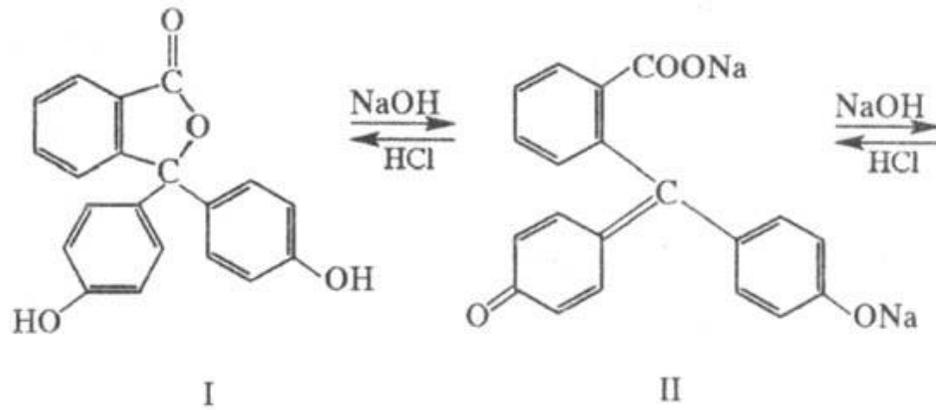
$$pK_W = pH + pOH = 14$$

$$pH = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

если $pK_a \ll 0$ ($K_a \gg 1$),
то кислота сильная
если $pK_a \gg 0$ ($K_a \ll 1$),
то кислота слабая

Чем сильнее кислота, тем
слабее сопряженное
основание

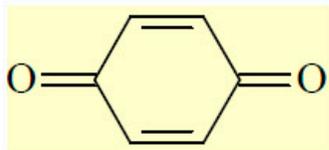
Индикаторы



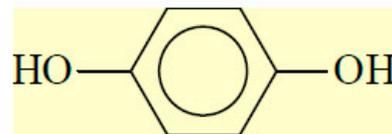
pH - метрия

Хингидронный электрод

Хингидрон, $Q \cdot QH_2$ – эквимольный комплекс хинона, $Q = C_6H_4O_2$, и гидрохинона, $QH_2 = C_6H_4O_2H_2$.



ХИНОН



ГИДРОХИНОН

Электродная реакция: $Q + 2H^+ + 2e = QH_2$

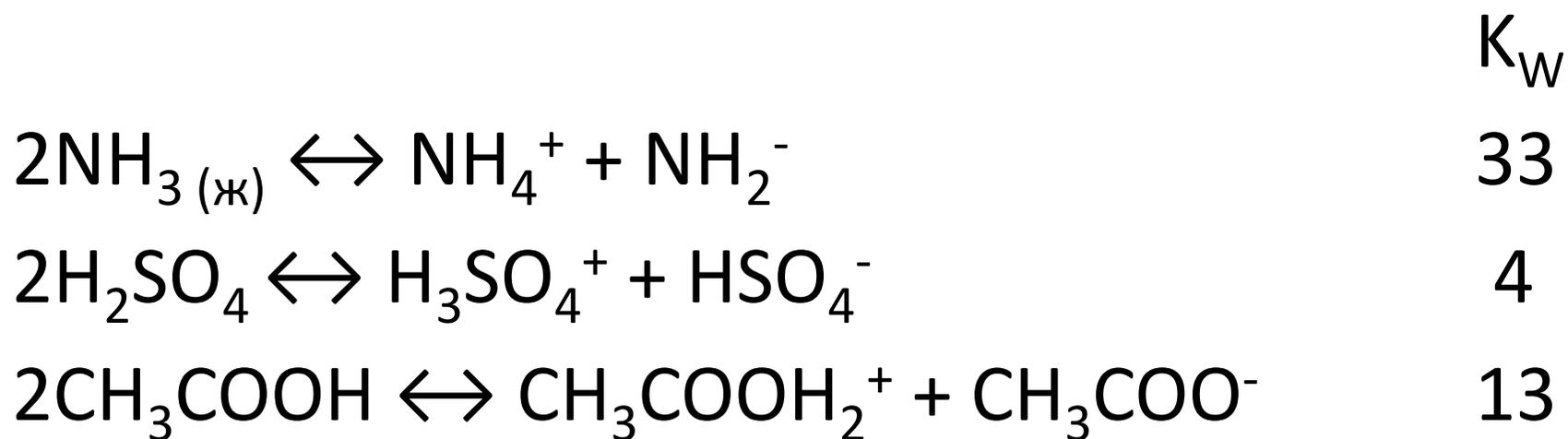
$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q \cdot a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} \approx E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^\circ - 0.0591 \text{ pH}$$



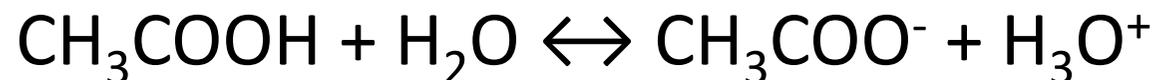
Если $pK_a < 0$, то кислота отдает протон воде и



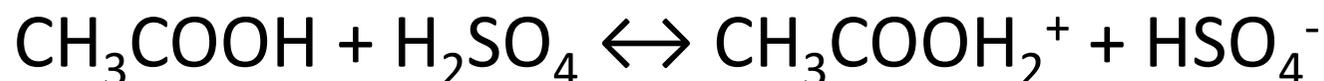
Неводные растворители



$K_W(\text{CH}_3\text{COOH}) < K_W(\text{H}_2\text{O})$, следовательно

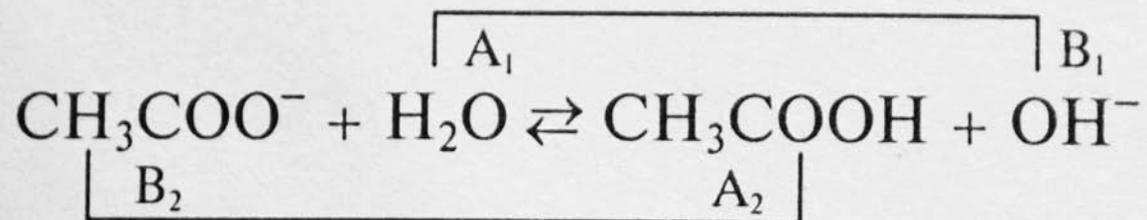


$K_W(\text{CH}_3\text{COOH}) > K_W(\text{H}_2\text{SO}_4)$, следовательно



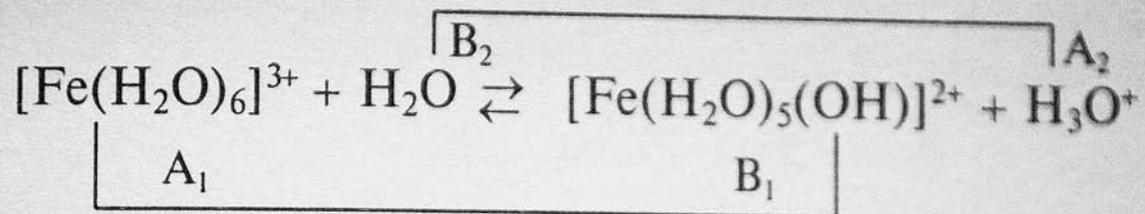
По отношению к кислотам, более сильным, чем катион оксония, и основаниям, более сильным, чем гидроксид – анион, вода оказывает нивелирующее действие (если рК в интервале 0 – 14, то вода – дифференцирующий растворитель).

Гидролиз



$$K_{\Gamma} = K = K_{a_1}/K_{a_2} = K_w/K_{a_2}; \text{p}K_{\Gamma} = 14 - \text{p}K_a.$$

**Константа гидролиза –
константа основности сопряженного основания.**



$$K_{\Gamma} = K = K_{a_1}/K_{a_2} = K_{a_1} = K_w/K_{b_1}; \text{p}K_{\Gamma} = \text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b.$$

**Константа гидролиза –
константа кислотности сопряженной кислоты.**

Чем слабее кислота, тем сильнее гидролиз по аниону,
чем слабее основание, тем сильнее гидролиз по катиону.

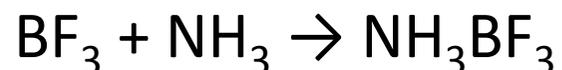
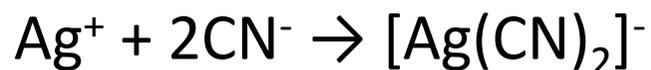
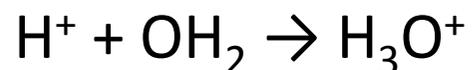
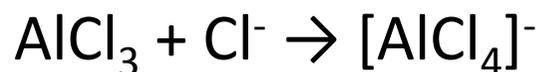
Недостатки протолитической теории:

- в растворах нет протонов
- не описывает апротонные растворители
- не описывает механизм гидролиза

Для апротонных реакций используют **теорию Льюиса**:

кислота – вещество, присоединяющее электронную пару

основание – вещество, отдающее электронную пару



к-та основание
Льюиса Льюиса

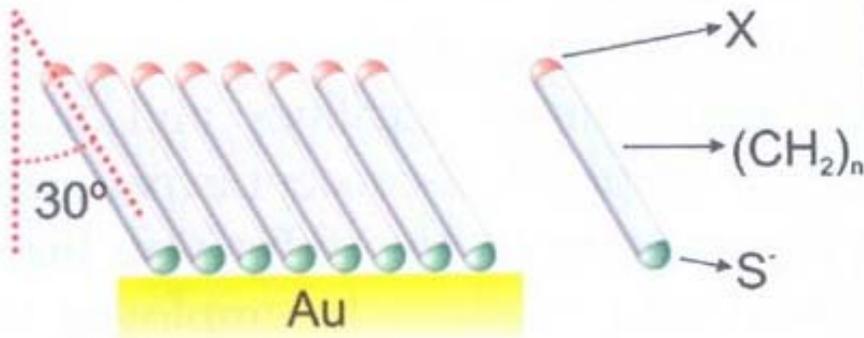
К кислотам Льюиса (**электрофилам**) относятся не только протон **H⁺**, но и все **катионы**, а также галогениды металлов 2 и 3 групп таблицы Менделеева: **AlX₃**, **FeX₃**, **BX₃**, **SbX₅**, **SnX₄**, **ZnX₂** (X=F, Cl, Br, I).

К основаниям Льюиса (**нуклеофилам**) относятся все анионы **OH⁻**, **OR⁻**, **CH₃COO⁻**, **NH₂⁻** и т.д. и нейтральные соединения, имеющие неподеленные электронные пары или π-связи - **H₂O**, **ROH**, **ROR**, **RCH=O**, **RSH**, **NH₃**, **R₃N**, **RCH=CH₂**, **R-C₆H₅** и др.

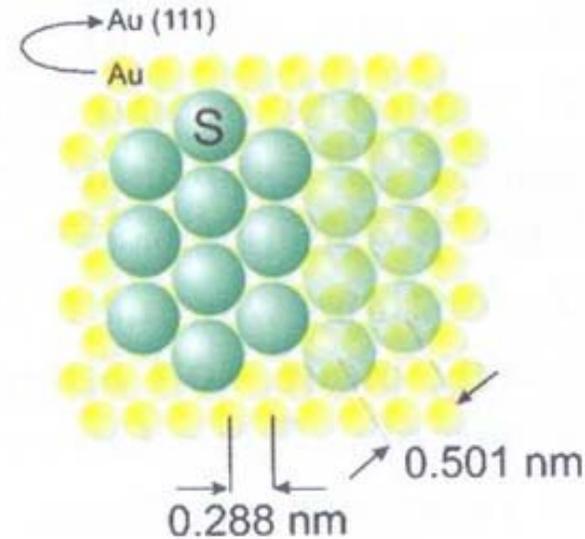
ЖМКО (Пирсон)

| Кислоты | | Основания | |
|---|--|--|---|
| Жесткие | Мягкие | Жесткие | Мягкие |
| H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , $B(OR)_3$, AlR_3 , $AlCl_3$, SO_3 , RC^+O , CO_2 , RSO_2^+ | Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , RS^+ , J^+ , Br^+ , Pt^{2+} , BH_3 , карбены | HO^- , RO^- , F^- , Cl^- , $RCOO^-$, NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , H_2O , ROH , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , R_2O , NR_2^- , NH_2^- | RS^- , RSH , R_2S , J^- , H^- , R_3C^- , $R_2C=CR_2$, C_6H_6 , R_3P , $(RO)_3P$ |
| Промежуточные | | | |
| Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , SO_2 , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, NO^+ | | Br^- , $C_6H_5NH_2$, NO_2^- , C_5H_5N | |

Самособирающиеся слои



Side View



Top View

Chemical reaction occurring during the formation of thiol self-assembled monolayers on gold (top). A side view shows SAM molecules are not standing straight up but are tilted about 30° . Sulfur atoms occupy threefold sites on the Au (111) surface, resulting in a highly ordered close-packed monolayer.

Важные зависимости

Изотонический коэффициент: $i = 1 + \alpha(v^+ + v^- - 1)$

Закон разведения Оствальда: $K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c$

Принцип независимой миграции ионов: $\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$

Уравнение Аррениуса для слабых электролитов: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$

Для сильных электролитов: $\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}$



В.В.Еремин. Химия для физиков.

<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/fizfak/archive-spring-2010/V.V.Eremin.html>